

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-107741

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

(51)Int.Cl.

C08F283/00
// C08F299/06

(21)Application number : 04-273611

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 17.09.1992

(72)Inventor : ISEKAWA HIROSHI
KANAI TAKAYUKI
GOTO AKIKO

(54) AROMATIC VINYL-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aromatic vinyl-based resin composition having excellent permanent antistatic properties and good impact resistance and stiffness.

CONSTITUTION: This aromatic vinyl-based resin composition is obtained by polymerizing an aromatic vinyl monomer in the presence of a polyurethaneurea elastomer and contains 2-60wt.% polyurethaneurea elastomer. This polyurethaneurea elastomer is obtained by using a polyol mixture containing a conjugated diene-based polymer polyol and polyalkylene ether polyol in a weight ratio of 5:95 to 50:50.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The aromatic series vinyl system resin constituent with which the above-mentioned polyurethane urea elastomer is characterized by being the polyurethane urea elastomer obtained using the polyol mixture of 5:95-50:50 (weight ratio) by the rate of conjugated diene system polymer polyol and polyalkylene ether polyol as a polyol component in the aromatic series vinyl system resin constituent which is obtained by carrying out the polymerization of the aromatic series vinyl monomer to the bottom of existence of a polyurethane urea elastomer, contains the above-mentioned polyurethane urea elastomer two to 60% of the weight, and changes.

[Claim 2] the average hydroxyl-group number per molecule of conjugated diene system polymer polyol -- one or more pieces -- it is -- and that the above-mentioned conjugated diene system polymer polyol of polybutadiene polyol, polyisoprene polyol, acrylonitrile / butadiene copolymer polyol, styrene / butadiene copolymer polyols, or these water garnishes is independent or the aromatic series vinyl system resin constituent according to claim 1 characterized by being two or more sorts of mixture.

[Claim 3] The aromatic series vinyl system resin constituent according to claim 1 or 2 the above-mentioned polyalkylene ether polyol of the random of polyethylene oxide polyol, polypropylene oxide polyol or ethyleneoxide, and propylene oxide or block-copolymer polyol being independent or whose content of an ethyleneoxide segment which is two or more sorts of mixture, and is occupied in the above-mentioned polyalkylene ether polyol the average hydroxyl-group number per molecule of polyalkylene ether polyol is one or more pieces, and is 10 % of the weight or more.

[Claim 4] The polyurethane elastomer which dissolves conjugated diene system polymer polyol, polyalkylene ether polyol, and the poly isocyanate compound in an aromatic series vinyl monomer, and has an isocyanate radical at the end is compounded. Subsequently In the obtained solution, add the amino compound and/or ammonia which are equivalent to the 0.05 to 1.5 chemical equivalent to the unreacted isocyanate radical in the solution concerned, and a polyurethane urea elastomer is compounded in it. Furthermore, the aromatic series vinyl system resin constituent according to claim 1 to 3 obtained by adding a radical polymerization initiator in the obtained solution, and performing the polymerization of an aromatic series vinyl monomer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About an aromatic series vinyl system resin constituent, in detail, this invention is the resin constituent of 2 phase structures which consist of the island of a particle-like rubber phase, and the sea of an aromatic series vinyl system resin phase, and relates to the aromatic series vinyl system resin constituent which has the outstanding permanent antistatic nature and has good shock resistance and rigidity by using urethane elastomer special as rubber.

[0002]

[Description of the Prior Art] Aromatic series vinyl system resin is used in the extensive field from excelling in the balance of a mechanical strength, rigidity, a moldability, etc. However, conventional aromatic series vinyl system resin has the fault in which the failure by static electricity electrification is caused, also when it has the fault which dust adheres by static electricity electrification when it is used for an electrical home appliance, housing of OA equipment, etc., and becomes dirty and it is used for electrons, such as a videocassette, an IC card, a copying machine, and television, electric machine components, etc. Conventionally, in order to solve the above-mentioned trouble, the antistatic agent which is a surface active agent of low molecular weight is scoured to aromatic series vinyl system resin, or the approach of applying to a moldings front face is proposed.

[0003] Moreover, the approach of blending specific resin is also proposed recently. For example, the approach of blending a polyamide elastomer to styrene resin is proposed in JP,59-193959,A, JP,60-23435,A, JP,63-95251,A, JP,63-97653,A, etc. Specifically, the polyether ester amide which connected the polyamide as a hard segment and the polyether as a soft segment by the ester bond, the polyether amide which connected both segments by amide association, the polyester amide using polyester as a soft segment, etc. are indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following faults by the approach of scouring an antistatic agent to resin, or the approach of applying to a mold-goods front face. That is, when a mold-goods front face is rinsed or it wipes with cloth etc., the antistatic agent which exists in a mold-goods front face is removed, and the antistatic engine performance falls remarkably. Furthermore, in order to attain the predetermined antistatic engine performance, a scour lump and spreading of comparatively a lot of antistatic agents are needed, and it becomes a cause with solid one on the front face of mold goods.

[0005] On the other hand, there are the following faults by the approach of adding a polyamide elastomer. That is, since a polyamide elastomer has bad compatibility with aromatic series vinyl system resin, in JP,59-193959,A or JP,60-23435,A, it is going to raise compatibility using the vinyl copolymer containing a carboxyl group, but in order to still obtain the practical antistatic engine performance, it is necessary to make [many] the addition of a polyamide elastomer, consequently the rigidity of a resin constituent is spoiled. It is in offering the aromatic series vinyl system resin constituent which the object has the outstanding permanent antistatic nature by making this invention in view of the above-mentioned actual condition, and has good shock

resistance and rigidity.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned object should be attained, this invention person etc. acquired knowledge that the aromatic series vinyl system resin constituent obtained by carrying out the polymerization of the aromatic series vinyl monomer under existence of a special polyurethane urea elastomer can attain the above-mentioned object, and resulted in completion of this invention. Namely, the summary of this invention is acquired by carrying out the polymerization of the aromatic series vinyl monomer to the bottom of existence of a polyurethane urea elastomer. In the aromatic series vinyl system resin constituent which contains the above-mentioned polyurethane urea elastomer two to 60% of the weight, and changes The above-mentioned polyurethane urea elastomer as a polyol component It consists in the aromatic series vinyl system resin constituent characterized by being the polyurethane urea elastomer from which the rate of conjugated diene system polymer polyol and polyalkylene ether polyol was obtained using the polyol mixture of 5:95-50:50 (weight ratio).

[0007] Hereafter, this invention is explained to a detail. First, the aromatic series vinyl system resin constituent of this invention is explained. The resin constituent of this invention contains a polyurethane urea elastomer, and changes. Although a polyurethane urea elastomer is a rubber-like elasticity object guided from polyol, the poly isocyanate compound, the amino compound, and/or ammonia, the polyurethane urea elastomer in this invention must be a polyurethane urea elastomer from which the rate of conjugated diene system polymer polyol and polyalkylene ether polyol was obtained as a polyol component using the polyol mixture of 5:95-50:50 (weight ratio). When not satisfying the above-mentioned conditions, the polyurethane urea elastomer which was excellent in the property is not obtained, therefore good resin constituents, such as shock resistance and rigidity, are not obtained.

[0008] As conjugated diene system polymer polyol, one or more things have the desirable average hydroxyl-group number per molecule. When the average hydroxyl-group number is less than one piece, it is difficult for the molecular weight of a polyurethane urea elastomer not to become large enough, but to obtain the fully improved shock-proof resin constituent. The average hydroxyl-group number per molecule of conjugated diene system polymer polyol is usually made into four or less pieces. As conjugated diene system polymer polyol, the polyol of the polymer of a conjugated diene system monomer or copolymers, and those water garnishes is mentioned. As an example, polybutadiene polyol, polyisoprene polyol, acrylonitrile / butadiene copolymer polyol, styrene / butadiene copolymer polyols, these water garnishes, etc. are mentioned. And these are used as independent or two or more sorts of mixture.

[0009] Although it does not limit especially about the number average molecular weight (it is only hereafter written as "molecular weight") of conjugated diene system polymer polyol, 500 to about [the point of the ease of the handling including the below-mentioned solubility to] 50,000 are suitable. Moreover, it may not specify about the structure of the polybutadiene which is a conjugated diene system polymer, either, and each rate of 1, 4-cis- **1, 4-transformer, 1, and 2-vinyl may be what kind of ratio. Especially desirable conjugated diene system polymer polyol is polybutadiene polyol. And as a principal chain part of polybutadiene polyol, what consists of the water garnish of polybutadiene or polybutadiene etc. is desirable. By making conjugated diene system polymer polyol into the constituent of a polyurethane urea elastomer, the graft polymerization of the aromatic series vinyl monomer can be carried out, and the shock resistance of the resin constituent of this invention improves.

[0010] As polyalkylene ether polyol, one or more things have the desirable average hydroxyl-group number per molecule. When the average hydroxyl-group number is less than one, it is difficult for the molecular weight of a polyurethane urea elastomer not to become large enough, but to obtain the fully improved shock-proof aromatic series vinyl system resin constituent. The average hydroxyl-group number per molecule of polyalkylene ether polyol is usually made into four or less pieces. Moreover, although it does not limit especially about division-into-equal-parts **** of polyalkylene ether polyol, 100 to about [the same meaning as the above to] 50,000 are suitable.

[0011] The random of polyethylene oxide polyol, polypropylene oxide polyol or ethyleneoxide, and propylene oxide or the block-copolymer polyol of especially desirable polyalkylene ether polyol being independent or the content of an ethyleneoxide segment which is two or more sorts of mixture, and is occupied in polyalkylene ether polyol is 10% of the weight or more of polyalkylene ether polyol. And it is not limited about the ratio of the ethyleneoxide in copolymer polyol, and propylene oxide, and especially the block length of each segment. When the content of an ethyleneoxide segment is less than 10 % of the weight, since the antistatic engine performance of the resin constituent of this invention falls, it is not desirable.

[0012] As a poly isocyanate compound, JI, Tori, tetrapods, or such mixed isocyanates are suitable. In the case of the isocyanate compound with which only one piece has an isocyanate radical in 1 molecule, it is difficult to obtain the resin constituent with which a copolymerization object with polyalkylene ether polyol and polybutadiene polyol could not be formed, and mechanical physical properties were fully improved. In the case of the isocyanate compound which, on the other hand, has five or more isocyanate radicals in 1 molecule, it is difficult to obtain the resin constituent which the degree of cross linking of a polyurethane urea elastomer becomes high too much, has an adverse effect on the distributed condition of the polyurethane urea elastomer particle in the inside of a resin constituent, and gives mold goods with a good appearance.

[0013] As an example of the poly isocyanate compound 2, 4-tolylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, JIANI gin diisocyanate, tolylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, Xylylene diisocyanate, meta-xylylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, Triphenylmethane triisocyanate, transformer vinylene diisocyanate, Tris (4-phenyl isocyanate thio phosphate), N, and N' (4,4-dimethyl-3,3'-diphenyl diisocyanate) UREJION, Isophorone diisocyanate, JIMERIRU diisocyanate, hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, Hydrogenation tolylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, 6-diisocyanato methyl caproate, tetramethyl xylenediisocyanate, Trimethyl hexamethylene diisocyanate, lysine ester triisocyanate, Bicyclo heptane triisocyanate, 1,6,11-undecane-triisocyanate, 1, a 8-diisocyanate-4-isocyanate methyl octane, 1 and 3, 6-hexamethylene triisocyanate, polymethylene polyphenylene isocyanate, polymeric poly isocyanate, etc. are mentioned. And these are used as independent or two or more sorts of mixture.

[0014] As an amino compound, there is especially no limit and monochrome, JI, Tori, a tetrapod, the multiple-valued amines beyond it, or these mixed amines are used. Specifically, a butylamine, diethylamine, a piperidine, a morpholine, an aniline, ethylenediamine, a hexamethylenediamine, diethyl toluene diamine, etc. are mentioned.

[0015] Specifically in the resin constituent of this invention, halogenation styrene, such as styrene, alpha methyl styrene, side-chain alkyl styrene like alpha-ethyl styrene, vinyltoluene, nucleus alkylation styrene like p-methyl styrene, mono-KURORU styrene, dichloro styrene, mono-bromostyrene, dibromo styrene, TORIBUROMO styrene, and tetrabromo styrene, vinyl naphthalene, a vinyl anthracene, vinylpyridine, etc. are mentioned as an aromatic series vinyl monomer which constitutes aromatic series vinyl system resin. And these are used as independent or two or more sorts of mixture.

[0016] Moreover, aromatic series vinyl system resin may be copolymerization resin of an aromatic series vinyl monomer and the vinyl monomer which may be copolymerized. Specifically as an aromatic series vinyl monomer and a vinyl monomer which may be copolymerized, maleimide, N-methyl maleimide, N-phenyl maleimide, a maleic anhydride, an acrylic acid, a methyl acrylate, a methyl methacrylate, acrylonitrile, a methacrylonitrile, fumaronitrile, etc. are mentioned. These can be used as independent or two or more sorts of mixture with an aromatic series vinyl monomer.

[0017] The resin constituent of this invention consists of 2 - 60% of the weight of a polyurethane urea elastomer, and 40 - 98% of the weight of aromatic series vinyl system resin. And the desirable content of a polyurethane urea elastomer is 5 - 50% of the weight of the range. When there are few contents of a polyurethane urea elastomer than the above-mentioned range, the *****-proof engine performance is not only inferior, but only a resin constituent also with scarce shock resistance is obtained. On the other hand, when [than the above-mentioned

range] more, the rigidity of a resin constituent, reinforcement, etc. become inadequate. Generally the resin constituent of this invention shows 2 phase structures which consist of the island of a particle-like rubber dispersed phase, and the sea of the continuous phase of aromatic series vinyl system resin. And the range of 0.2-10 micrometers of mean particle diameter of a particle-like rubber dispersed phase is usually 0.5-5 micrometers preferably. When the mean diameter of a ***** rubber dispersed phase is within the limits of the above, the resin constituent which is excellent in shock-proof and rigid balance is obtained.

[0018] Next, the manufacture approach of the aromatic series vinyl system resin constituent of this invention is explained. The resin constituent of this invention is obtained by carrying out the polymerization of the mixture (it only being indicated as an "aromatic series vinyl monomer", and mixture being included hereafter) of an aromatic series vinyl monomer and/or this, and the vinyl monomer that may be copolymerized to the bottom of existence of for example, a polyurethane urea elastomer. Especially the manufacture approach that consists of following (a) - (d) is suitable.

(a) Compound the polyurethane elastomer which dissolves the initial complement of conjugated diene system polymer polyol, polyalkylene ether polyol, and an isocyanate compound in the mixture of an aromatic series vinyl monomer or an aromatic series vinyl monomer, and a solvent, and has an isocyanate radical at the end first. Under the present circumstances, the rate of conjugated diene system polymer polyol and polyalkylene ether polyol is set to 5:95-50:50 (weight ratio), and the chemical equivalent (NCO/OH equivalent ratio) of the poly isocyanate compound to polyol -- usually -- the range of 0.5-1.5 -- it considers as the range of 0.8-1.3 preferably.

(b) Subsequently, add the amino compound and/or ammonia which are equivalent to the 0.05 to 1.5 chemical equivalent to the unreacted isocyanate radical in the solution concerned in the obtained solution, and compound a polyurethane urea elastomer in it.

(c) Furthermore, add a radical polymerization initiator in the obtained solution, and perform the polymerization of an aromatic series vinyl monomer.

(d) And distill off volatile matter, such as a solvent which remains, after that.

[0019] Of course, after compounding the polyurethane urea elastomer other than the above-mentioned manufacture approach and dissolving this in an aromatic series vinyl monomer beforehand, the approach of performing the polymerization of an aromatic series vinyl monomer can also be adopted. Moreover, it is also possible to adopt the approach of compounding a polyurethane urea elastomer and mixing this with aromatic series vinyl system resin beforehand.

[0020] As the above-mentioned solvent, the solvent which makes a subject benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, a methyl ethyl ketone, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, and dimethylacetamide is mentioned. In composition of a polyurethane elastomer, tin compounds, such as amines, such as a well-known urethane-ized catalyst, for example, triethylamine, and triethyleneamine, the 2nd tin of chlorination, stannous octoate, dibutyltin di-2-ethylhexoate, and dibutyltin dilaurate, plumbum 2-ethylhexoate, sodium o-phenylphenate, potassium oleate, a bismuth nitrate, tetrapod (2-ethylhexyl) titanate, ferric chloride, FERASU 2-ethylhexoate, cobalt 2-ethylhexoate, zinc naphthenate, an antimony trichloride, etc. are used. The amount of the urethane-ized catalyst used is usually 0.01 - 2% of the weight of the range to all polyol components. And reaction temperature is usually 40-100 degrees C.

[0021] The polymerization of the above-mentioned aromatic series vinyl system monomer is carried out by the bulk polymerization, solution polymerization, the emulsion polymerization, a suspension polymerization, etc. Under the present circumstances, as a polymerization initiator, a molecular weight modifier, an emulsifier, a dispersant, etc., what is usually used by these polymerization methods can be used as it is. Especially in this invention, a massive-suspension-polymerization method or a massive continuation polymerization method is desirable also in the above-mentioned polymerization method. It carries out until 10 - 70% of the weight of all monomers carry out the polymerization of the massive (solution) polymerization of the aromatic series vinyl monomer which dissolved the polyurethane urea elastomer as a massive-suspension-polymerization method, and the approach of distributing in the hot water containing a dispersant and subsequently, carrying out the suspension polymerization of the obtained syrup is

mentioned.

[0022] The aromatic series vinyl system resin constituent of this invention can be made to contain other high-impact-polystyrene resin, GP polystyrene resin, polyphenylene oxide resin, a plasticizer, a release agent, an illuminant-proof, an antioxidant, a flame retarder, a coloring agent, a stabilizer, a filler, other processing aid, etc. according to a request. The aromatic series vinyl system resin constituent of this invention can be suitably used in broad fields, such as electrons, such as a videocassette, an IC card, a copying machine, and television, and electric machine components.

[0023]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. In addition, each physical properties of a resin constituent were searched for according to the approach shown below.

(1) Tensile strength and **** elongation ASTM According to D638, it measured by 23 degrees C and 55%RH using the dumbbell specimen of 1/8 inch thickness.

(2) Bending modulus of elasticity ASTM According to D790, it measured by 23 degrees C and 55%RH using the test piece of 1/8 inch thickness.

(3) Izod-impactive-strength ASTM According to D256, it measured by 23 degrees C and 55%RH using the test piece with a notch of 1/8 inch thickness.

[0024] (4) The surface electrical resistance of a surface-electrical-resistance 75mmx130mm x25mm plate sample was measured at 23 degrees C using the surface-electrical-resistance measuring instrument made from Hewlett Packard (Resistivity Cell/High Resistance Meter). The antistatic effectiveness is estimated to be good, so that measured value (surface electrical resistance omega) is small. In addition, the Measuring condition is as follows.

It measured, after holding a <measurement of non-washed sample> sample within the thermo hygrostat of 23 degrees C and 55%RH for 24 hours.

A <measurement of 10 times washing sample> sample is enough wiped with the gauze which sank in the detergent (LION make, trade name "mama lemon") water solution, and it pays, and washes, and subsequently, after fully rinsing with distilled water, surface moisture is removed and it holds within the thermo hygrostat of 23 degrees C and 55%RH for 24 hours. It measured, after repeating the above-mentioned cycle 10 times.

(5) Appearance viewing estimated the appearance of a plate sample.

[0025]

(6) Carry out a back titration with a hydrochloric acid, and measure the amount of isocyanates, after making the measurement isocyanate of the amount of polyurethane end isocyanates react with superfluous G n butylamine. The concrete approach is as follows. First, sample about 0.3g is weighed precisely to a 200ml beaker, 20ml of toluene solutions of the G n butylamine of 0.9/1000 convention is added with a KORENI transfer pipet, and stirring is performed 15 minutes or more. Subsequently, methanol 100ml is added in the above-mentioned sample solution, with automatic titrator, the hydrochloric acid of 1/1000 convention neutralizes unreacted G n butylamine, and the amount of isocyanates is calculated according to the following formulas (1).

[0026]

[Equation 1]

$$[-NCO] \text{ (}\mu\text{eq/g)} = \frac{(B-D) \times (N/1000) \times F}{S \times K} \times 10^6$$

The semantics of each notation in the above-mentioned formula is as follows.

B: Blank (ml)

D: Titration value (ml)

N: Hydrochloric-acid normality F:hydrochloric-acid factor S : sample weight (g)

K: The polyurethane weight fraction in a sample [0027] In addition, according to the following formulas (2), the amine addition in an example and the example of a comparison was calculated

from the amount of isocyanates $[-NCO]$ calculated by the above-mentioned formula.

[Equation 2] The semantics of each notation in the formula of the amine (addition g) $= CxY/X$ above is as follows.

C: The [number of amine functional groups] $/ [-NCO]$

Y: $[-NCO] \times [\text{amount of polyurethane (g)}] \times [\text{amine molecular weight}] \times 10^{-6} X$: [the number of amine functional groups / amine 1 molecule]

[0028] In the following examples and examples of a comparison, the raw material shown in tables 1-4 was used.

[A table 1] The conjugated diene system polymer polyol (CPO) <CPO-1> transformer -1, 60% of four structures, cis- - 1, 20% of four structures, vinyl -1, polybutadiene polyol of 20% of two structures (the number of average hydroxyl groups per molecule 2.3 pieces, molecular weight 2840)

The <CPO-2> transformer -1, 5% of four structures, vinyl -1, polybutadiene polyol of 95% of two structures (the number of average hydroxyl groups per molecule 1.6 pieces, molecular weight 2820)

The <CPO-3> transformer -1, 5% of four structures, cis- - 1, 85% of four structures, vinyl -1, polybutadiene polyol of 10% of two structures (the number of average hydroxyl groups per molecule 3.1 pieces, molecular weight 5200)

The 80 mol % hydrogenation object of <CPO-4> CPO-1 (the number of average hydroxyl groups per molecule 2.3 pieces)

<CPO-5> polyisoprene polyol (the number of average hydroxyl groups per molecule 2.9 pieces, molecular weight 2600)

The 90 mol % hydrogenation object of <CPO-6> CPO-5 (the number of average hydroxyl groups per molecule 2.9 pieces)

It is 21.8% of <CPO-7> acrylonitrile contents, and 78.2% of butadiene contents, and is the transformer of polybutadiene. - 1, 85% of four structures, cis- - 1, 5% of four structures, vinyl -1, the acrylonitrile / butadiene copolymer of 10% of two structures (the number of average hydroxyl groups per molecule 1.8 pieces, molecular weight 1840) [0029]

[A table 2] Diol of polyalkylene ether polyol (PAO) <PAO-1> polyethylene oxide (PEO) (molecular weight 10000)

<PAO-2> Diol of PEO (molecular weight 4000)

<PAO-3> Diol of PEO (molecular weight 390)

Diol of <PAO-4> PEO / polypropylene oxide (PPO) block copolymer (PEO/PPO weight ratio = 40/60) (molecular weight 3000)

Diol of a <PAO-5> PEO/PPO block copolymer (PEO/PPO weight ratio = 20/80) (molecular weight 2250)

Diol of a <PAO-6> PEO/PPO block copolymer (PEO/PPO weight ratio = 10/90) (molecular weight 2000)

<PAO-7> Diol of PPO (molecular weight 2930)

Triol of a <PAO-8> PEO/PPO block copolymer (PEO/PPO weight ratio = 15/85) (molecular weight 4500) [0030]

[A table 3] Poly isocyanate (PIC) <PIC-1> 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate <PIC-2>

hexamethylene-di-isocyanate <PIC-3> isophorone-diisocyanate <PIC-4> hydrogenation xylylene diisocyanate <PIC-5> 1,6,11-undecane-tri-iso-isocyanate [0031]

[A table 4]

The amino-compound <amine -1> lauryl amine <amine -2> ethylenediamine <amine -3> diethyl toluene diamine [0032] The conjugated diene system polymer polyol (CPO), the polyalkylene ether polyol (PAO) and the poly isocyanate (PIC), aromatic series vinyl monomer (I), and urethane-ized catalyst (dibutyl tin JIRAU rate) of the amount shown in tables 5-9 were added to the autoclave made from stainless steel with an agitator of 3l. of content volume carried out examples 1-16 and the example 1-3 <composition of polyurethane urea elastomer> nitrogen purge of a comparison, and it was made to react to it at 90 degrees C for 4 hours. Subsequently, 40 degrees C was made to extend lowering and a reaction for the temperature of reaction contents, some reaction contents were sampled, and the amount of isocyanates of an urethane

end was measured. A measurement result is shown in tables 5-9. Subsequently, based on the above-mentioned measurement result, added the amino compound of the amount shown in tables 5-9, raised the temperature of reaction contents to 90 degrees C, it was made to react for 1 hour, and the BORIURE tongue urea elastomer was obtained. Compared with reaction before, as for the solution after reaction termination, viscosity was rising substantially. The aromatic series vinyl monomer (2) was added to the above-mentioned solution if needed, and the following bulk polymerization was presented.

[0033] The polymerization initiator (JITA-challis butyl peroxide) of the amount shown in tables 5-9 was added in the aromatic series vinyl monomer solution of the polyurethane urea elastomer in the autoclave made from the <bulk-polymerization> above-mentioned stainless steel, and the predetermined time polymerization shown in tables 5-9 at 115 degrees C was performed. The polymerization product was sirupy or the paste-like object of viscosity substantially higher than the solution before a polymerization. Moreover, the invert ratio of the aromatic series vinyl monomer at the bulk-polymerization termination phase event was about 10 - 50% as it was shown in tables 5-9. However, in the example 11, the monomer invert ratio in a bulk polymerization was made into 98% or more, and the polymerization was terminated in this phase.

[0034] 1.65g of copolymers of a <suspension-polymerization> 95.5 mol % acrylic acid, and 4.5-mol % of 2-ethylhexyl acrylate, Polyvinyl alcohol (product [made from Japanese Composition], trade name "GH-20M") 0.9g, The above-mentioned polymerization product is transported to the autoclave made from stainless steel with an agitator of 5l. of content volume which put in beforehand 2250g of deionized water which dissolved 1.95g of sodium sulfates, and 3.15g of magnesium sulfate as a dispersant, and performed the nitrogen purge. It performed at 120-140 degrees C, and the polymerization was performed to the bottom of 45-minute high-speed stirring per hour at 140-155 degrees C for 2 hours and 15 minutes. The invert ratio of a final aromatic series vinyl monomer was 98% or more.

[0035] The obtained polymer was injection molded, each test piece for physical-properties measurement was created, and assessment was presented. The result was shown in tables 5-9. The unit of each physical-properties value is as follows.

Tensile strength (kg/cm²)

**** elongation (%)

Bending elastic modulus (104 kg/cm²)

Izod impactive strength (kg-cm/cm)

[0036] The semantics of the notation in a table 5-9 is as follows.

BTL : dibutyl tin JIRAU rate DTBPO:JITA challis butyl peroxide ST : Styrene alpha-MST: Alpha-methyl-styrene DBST : Dibromo styrene MMA : Methyl methacrylate [0037] The extrusion blend of the bulk-polymerization body composition object 30 weight section and the GP polystyrene (it is the same Mitsubishi Kasei poly tech company make, trade name "diamond REXX HF 77", and the following) 70 weight section which were obtained in example 17 example 12 was carried out with the biaxial extruder (it is the same the diameter of 30mm, the barrel temperature of 180 degrees C, and the following), and assessment was presented. The result was shown in a table 10.

[0038] The extrusion blend of the bulk-polymerization body composition object 90 weight section obtained in example 18 example 2 and the above-mentioned GP polystyrene 10 weight section was carried out with the biaxial extruder, and assessment was presented. The result was shown in a table 10.

[0039] In example 19 example 12, the polyurethane urea elastomer was dissolved instead of styrene 500g in the mixed solvent (styrene 125g and methyl-ethyl-ketone 875g), and subsequently, after 0.0625g's having added and carrying out the polymerization of the DTBPO, the methyl ethyl ketone was distilled off. The extrusion blend of the obtained resin constituent 7 weight section and the above-mentioned GP polystyrene 93 weight section was carried out with the biaxial extruder, and assessment was presented. The result was shown in a table 10.

[0040]

[A table 5]

A fruit ** An example 1 2 3 4 5 CPO 1 2 3 4 5 Weight (g) 29.0 28.6 14.3 27.5 27.7 PO 123 45

Weight 116 (g) 114 77.2 110 111 PIC 11 11 Amount of duplex (g) 5.24 7.13 53.5 12.5 11.4 BTL weight (mg) 45 45 45 45 45 Vinyl monomer (1) ST ST ST ST ST Weight (g) 300 300 300 300 300 Vinyl monomer (2) ST ST ST ST ST Weight 550 (g) 550 550 550 550 DTBPO weight (g) 0.425 0.425 0.425 0.425 [-NCO] (mueq/g) 55.8 66.6 428.0 66.6 90.4 Amino compound 2 2 2 3 3 Weight (g) 0.250.30 1.93 0.89 1.21 Bulk-polymerization time amount (at the time) 4 4 4 4 4 Bulk-polymerization invert ratio (%) 36 37 3936 37 Tensile strength 364 370 375 385 355 **** elongation 40.0 40.540.8 39.8 37.5 Bending elastic modulus 2.8 2.6 2.6 2.7 2.6 Izod impact strength 18.0 26.027.5 22.1 21.5 <Surface electrical resistance (omega)> Un-washing (x1013). 2 3 8 2040 After 10 times washing (x1013) 4 4 9 40 60 Appearance O O O O O [0041]

[A table 6]

A fruit ** An example 6 7 8 9 10 CPO 6 7 1 1 1 Weight (g) 26.8 27.9 28.1 6.9 68.4 PO 6 78 44 Weight 107 (g) 112 112 131 68.4 PIC34 51 1 weight (g) 15.8 10.6 9.54 12.1 13.2 BTL weight (mg) 45 45 45 45 45 Vinyl monomer (1) ST ST ST ST ST Weight (g) 300 300 300 300 300 Vinyl monomer (2) ST ST ST ST ST Weight 550 (g) 550 550 550 550 DTBPO weight (g) 0.425 0.425 0.425 0.425 [-NCO] (mueq/g) 105 72.8 68.3 58.0 70.4 Amino compound 3 3 3 3 3 Weight (g) 1.40 0.97 0.91 0.78 0.94 Bulk-polymerization time amount (at the time) 4 4 4 4 4 Bulk-polymerization invert ratio (%) 38 40 39 38 41 Tensile strength 359 360 358 348 388 **** elongation 38.039.5 41.131.0 40.0 Bending elastic modulus 2.6 2.6 2.6 2.8 2.6 Izod impact strength 22.5 22.2 20.0 21.0 36.0 <Surface electrical resistance (omega)> Un-washing [50] (x1013). 90 30 20 50 After 10 times washing (x1013) 60 100 40 30 50 Appearance O O O O O [0042]

[A table 7]

A fruit ** An example 11 12 13 CPO 1 1 1 Weight (g) 9.3 93.1 28.3 PO 2 22 Weight 37.3 (g) 373 114 PIC 1 1 4 Weight (g) 3.4 34.3 8.1 BTL weight (mg) 15 150 45 Vinyl monomer ST ST (1) ST+AN weight (g) 150 500 A 210+90 vinyl monomer (2) ST - ST+AN weight (g) 800 - 385+165 DTBPO weight (g) 0.475 0.250 0.425 [-NCO] (mueq/g) 65.2 43.9 55.6 Amino compound 1+21+2 1+3 Weight (g) 0.20+0.0651.35+0.44 0.52+0.49 bulk-polymerization time amount (at the time) 4 10 3 Bulk-polymerization invert ratio (%) 43 98 34 Tensile strength 390 290 515 **** elongation 20.4 105 A 26.5 bending elastic modulus 2.7 1.8 2.7 Izod impact strength 13.1 45.1 21 <Surface electrical resistance (omega)> Un-washing (x1013). 90 0.08 0.1 After 10 times washing (x1013) 100 0.09 0.2 Appearance O O O [0043]

[A table 8]

A fruit ** An example 14 15 16 CPO 1 1 1 weight (g) 28.3 28.3 28.3PO(s) 222 weight (g) 114 114 114PIC 4 4 4 weight (g) 8.1 8.18.1BTL weight (mg) 45 45 45 vinyl monomer (1) ST+alpha-MST ST+DBST ST+MMA weight (g) 270+30270+30 270+30 vinyl monomer (2) ST+alpha-MST ST+DBST ST+MMA weight (g) 495+55 495+55 495+55DTBPO weight (g) 0.425 0.425 0.425 [-NCO] (mueq/g) 61.2 66.8 55.6 amino compounds 1+3 1+3 1+3 Weight (g) 0.57+0.55 0.62+0.59 0.52+0.49 bulk-polymerization time amount (at the time) 4 4 4 bulk-polymerization invert ratio (%) 34 35 28 Tensile strength 390 370 440 **** elongation 33.0 27.0 30.0 bending elastic modulus 2.62.5 2.8 Izod impact strength 20.0 18.0 16.0 <surface electrical resistance (omega)> un-washing (x1013). 30 20 After 110 times washing (x1013) 30 302 appearances O O O [0044]

[A table 9]

A ratio ** An example 1 2 3 CPO - 1 3 Weight (g) - 136 14.3 PO 2 -3 Weight 141 (g) - 77.2 PIC 1 12 Weight (g) 9.2 14.4 53.5 BTL weight (mg) 45 45 45 Vinyl monomer (1) ST ST ST Weight (g) 300 300 300 Vinyl monomer (2) STST ST Weight (g) 550 550 550 DTBPO weight (g) 0.425 0.425 0.425 [-NCO] (mueq/g) 49.0 76.8 It does not analyze. Amino compound 2 2 - Weight (g) 0.22 0.35 - Bulk-polymerization time amount (at the time) 4 4 4 Bulk-polymerization invert ratio (%) 34 32 35 Tensile strength 260 235 315 **** elongation 2.0 2.8 11.5 Bending elastic modulus 2.3 2.3 2.2 Izod impact strength 2.0 2.0 5.5 <Surface electrical resistance (omega)> un-washing (x1013). 2 >1000 9 After 10 times washing (x1013) 6 > 1000 10 Appearance ** O O [0045]

[A table 10]

A fruit ** An example 17 18 19 Tensile strength 385 390 395 **** elongation 37.0 28.0 27.7 A bending elastic modulus 2.6 2.6 2.7 Izod impact strength 21 11.0 13.2 <Surface electrical resistance (omega)> Un-washing [20] (x1013). 9070 After 10 times washing (x1013) 20 10080

Appearance O O O [0046]

[Effect of the Invention] According to this invention explained above, the aromatic series vinyl system resin constituent which has the outstanding permanent antistatic nature and has good shock resistance and rigidity is offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-107741

(43) 公開日 平成6年(1994)4月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 283/00	MQW	7142 - 4 J		
// C 0 8 F 299/06	MRW	7442 - 4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4

(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平4-273611

(22) 出願日 平成4年(1992)9月17日

(71) 出願人 000005968
三菱化成株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 伊勢川 洋
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ポ
リテック株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 金井 孝之
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ポ
リテック株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 後藤 昭子
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ポ
リテック株式会社四日市研究所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 芳香族ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた永久帯電防止性を有し且つ良好な耐衝撃性と剛性とを有する芳香族ビニル系樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリウレタンウレアエラストマーの存在下に芳香族ビニル単量体を重合することにより得られ、上記ポリウレタンウレアエラストマーを2～60重量%含有して成る芳香族ビニル系樹脂組成物において、上記ポリウレタンウレアエラストマーが、ポリオール成分として、共役ジエン系重合体ポリオールとポリアルキレンエーテルポリオールの割合が5：95～50：50（重量比）のポリオール混合物を使用して得られたポリウレタンウレアエラストマーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタンウレアエラストマーの存在下に芳香族ビニル単量体を重合することにより得られ、上記ポリウレタンウレアエラストマーを2～60重量%含有して成る芳香族ビニル系樹脂組成物において、上記ポリウレタンウレアエラストマーが、ポリオール成分として、共役ジエン系重合体ポリオールとポリアルキレンエーテルポリオールの割合が5：95～50：50（重量比）のポリオール混合物を使用して得られたポリウレタンウレアエラストマーであることを特徴とする芳香族ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 共役ジエン系重合体ポリオールの1分子当りの平均水酸基個数が1個以上であり、そして、上記の共役ジエン系重合体ポリオールが、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体ポリオール、スチレン／ブタジエン共重合体ポリオール又はこれらの水添物の単独または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアルキレンエーテルポリオールの1分子当りの平均水酸基個数が1個以上であり、そして、上記ポリアルキレンエーテルポリオールが、ポリエチレンオキシドポリオール、ポリプロピレンオキシドポリオール又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム又はブロック共重合体ポリオールの単独または2種以上の混合物であり、且つ上記ポリアルキレンエーテルポリオール中に占めるエチレンオキシドセグメントの含有量が10重量%以上である請求項1又は2に記載の芳香族ビニル系樹脂組成物。

【請求項4】 共役ジエン系重合体ポリオール、ポリアルキレンエーテルポリオール及びポリイソシアネート化合物を芳香族ビニル単量体に溶解して末端にイソシアネート基を有するポリウレタンエラストマーを合成し、次いで、得られた溶液に、当該溶液中の未反応のイソシアネート基に対して0.05～1.5化学当量に相当するアミノ化合物および／またはアンモニアを添加してポリウレタンウレアエラストマーを合成し、更に、得られた溶液にラジカル重合開始剤を添加して芳香族ビニル単量体の重合を行うことにより得られる請求項1乃至3のいずれかに記載の芳香族ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ビニル系樹脂組成物に関するものであり、詳しくは、粒子状ゴム相の島と芳香族ビニル系樹脂相の海とから成る2相構造の樹脂組成物であって、ゴムとして特殊なウレタンエラストマーを使用することにより、優れた永久帯電防止性を有し且つ良好な耐衝撃性と剛性を有する芳香族ビニル系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ビニル系樹脂は、機械的強度、剛性、成形性等のバランスに優れていることから広範な分野で使用されている。しかしながら、従来の芳香族ビニル系樹脂は、家庭電化製品やOA機器のハウジング等に使用した場合、静電気帯電によりゴミが付着して汚れる欠点を有し、また、ビデオカセット、ICカード、複写機、テレビ等の電子、電気機械部品などに使用した場合にも静電気帯電による障害を惹起する欠点を有している。従来、上記の問題点を解決するため、低分子量の界面活性剤である帯電防止剤を芳香族ビニル系樹脂に練り込んだり、成形物表面に塗布する方法が提案されている。

【0003】 また、最近、特定の樹脂をブレンドする方法も提案されている。例えば、ポリアミドエラストマーをスチレン系樹脂にブレンドする方法が特開昭59-193959号公報、特開昭60-23435号公報、特開昭63-95251号公報、特開昭63-97653号公報等にて提案されている。具体的には、ハードセグメントとしてのポリアミドとソフトセグメントとしてのポリエーテルとをエステル結合で繋いだポリエーテルエステルアミド、両セグメントをアミド結合で繋いだポリエーテルアミド、ソフトセグメントとしてポリエステルを用いたポリエステルアミド等が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、帯電防止剤を樹脂に練り込む方法や成形品表面に塗布する方法では、次のような欠点がある。すなわち、成形品表面を水洗したり布等で拭いた場合、成形品表面に存在する帯電防止剤が除去されて帯電防止性能が著しく低下する。更に、所定の帯電防止性能を達成するためには、比較的多量の帯電防止剤の練り込みや塗布が必要となり、成形品表面のベタつきの原因となる。

【0005】 一方、ポリアミドエラストマーを添加する方法では、次のような欠点がある。すなわち、ポリアミドエラストマーは、芳香族ビニル系樹脂との相溶性が悪いため、例えば、特開昭59-193959号公報や特開昭60-23435号公報ではカルボキシル基を含むビニル共重合体を用いて相溶性を高めようとしているが、それでも、実用的な帯電防止性能を得るためには、ポリアミドエラストマーの添加量を多くする必要がある、その結果、樹脂組成物の剛性が損なわれる。本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、優れた永久帯電防止性を有し且つ良好な耐衝撃性と剛性とを有する芳香族ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、特殊なポリウレタンウレアエラストマーの存在下に芳香族ビニル単量体を重合して得られる芳香族ビニル系樹脂組成物により上記の

目的を達成し得るとの知見を得、本発明の完成に到った。すなわち、本発明の要旨は、ポリウレタンウレアエラストマーの存在下に芳香族ビニル単量体を重合することにより得られ、上記ポリウレタンウレアエラストマーを2～60重量%含有して成る芳香族ビニル系樹脂組成物において、上記ポリウレタンウレアエラストマーが、ポリオール成分として、共役ジエン系重合体ポリオールとポリアルキレンエーテルポリオールの割合が5：95～50：50（重量比）のポリオール混合物を使用して得られたポリウレタンウレアエラストマーであることを特徴とする芳香族ビニル系樹脂組成物に存する。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物について説明する。本発明の樹脂組成物は、ポリウレタンウレアエラストマーを含有して成る。ポリウレタンウレアエラストマーは、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、アミノ化合物および／またはアンモニアから誘導されるゴム状弾性体であるが、本発明におけるポリウレタンウレアエラストマーは、ポリオール成分として、共役ジエン系重合体ポリオールとポリアルキレンエーテルポリオールの割合が5：95～50：50（重量比）のポリオール混合物を使用して得られたポリウレタンウレアエラストマーでなければならない。上記の条件を満足しない場合は、特性の優れたポリウレタンウレアエラストマーが得られず、従って、耐衝撃性、剛性等の良好な樹脂組成物は得られない。

【0008】共役ジエン系重合体ポリオールとしては、1分子当りの平均水酸基個数が1個以上のものが好ましい。平均水酸基個数が1個未満の場合は、ポリウレタンウレアエラストマーの分子量が十分に大きくなり、耐衝撃性の十分に改良された樹脂組成物を得ることが困難である。共役ジエン系重合体ポリオールの1分子当りの平均水酸基個数は通常4個以下とされる。共役ジエン系重合体ポリオールとしては、共役ジエン系単量体の重合体または共重合体およびそれらの水添物のポリオールが挙げられる。具体例としては、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体ポリオール、スチレン／ブタジエン共重合体ポリオール及びこれらの水添物等が挙げられる。そして、これらは、単独または2種以上の混合物として使用される。

【0009】共役ジエン系重合体ポリオールの数平均分子量（以下、単に「分子量」と略記する）については、特に限定するものではないが、後述の溶解性を含めたハンドリングの容易性の点から、500～50,000程度が好適である。また、共役ジエン系重合体であるポリブタジエン等の構造についても特定するものではなく、例えば、1,4-シス、1,4-トランス、1,2-ビニルの各割合は如何なる比率であってもよい。特に好ましい共役ジエン系重合体ポリオールは、ポリブタジエン

ポリオールである。そして、ポリブタジエンポリオールの主鎖部分としては、ポリブタジエン又はポリブタジエンの水添物等から成るものが好ましい。共役ジエン系重合体ポリオールをポリウレタンウレアエラストマーの構成成分とすることにより、芳香族ビニル単量体をグラフト重合させることが出来、本発明の樹脂組成物の耐衝撃性が向上する。

【0010】ポリアルキレンエーテルポリオールとしては、1分子当りの平均水酸基個数が1個以上のものが好ましい。平均水酸基個数が1未満の場合は、ポリウレタンウレアエラストマーの分子量が十分に大きくなり、耐衝撃性の十分に改良された芳香族ビニル系樹脂組成物を得ることが困難である。ポリアルキレンエーテルポリオールの1分子当りの平均水酸基個数は通常4個以下とされる。また、ポリアルキレンエーテルポリオールの均分子量については、特に限定するものではないが、上記と同様の趣旨から、100～50,000程度が好適である。

【0011】特に好ましいポリアルキレンエーテルポリオールは、ポリエチレンオキシドポリオール、ポリプロピレンオキシドポリオール又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム又はブロック共重合体ポリオールの単独または2種以上の混合物であって且つポリアルキレンエーテルポリオール中に占めるエチレンオキシドセグメントの含有量が10重量%以上のポリアルキレンエーテルポリオールである。そして、共重合体ポリオールにおけるエチレンオキシドとプロピレンオキシドの比率および各々のセグメントのブロック長については特に限定されない。エチレンオキシドセグメントの含有量が10重量%未満の場合は、本発明の樹脂組成物の帯電防止性能が低下するので好ましくない。

【0012】ポリイソシアネート化合物としては、ジ、トリ、テトラ又はこれらの混合イソシアネートが好適である。1分子中にイソシアネート基を1個しか有しないイソシアネート化合物の場合は、ポリアルキレンエーテルポリオール及びポリブタジエンポリオールとの共重合物を形成し得ず、機械的物性の十分に改良された樹脂組成物を得ることが困難である。一方、1分子中にイソシアネート基を5個以上有するイソシアネート化合物の場合は、ポリウレタンウレアエラストマーの架橋度が高くなり過ぎ、樹脂組成物中でのポリウレタンウレアエラストマー粒子の分散状態に悪影響を与え、外観良好な成形品を与える樹脂組成物を得ることが困難である。

【0013】ポリイソシアネート化合物の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイ

ソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネートチオフォスフェート)、N、N' (4, 4-ジメチル3, 3'-ジフェニルジイソシアネート) ウレジオン、イソホロンジイソシアネート、ジメリールジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、ポリメリックポリイソシアネート等が挙げられる。そして、これらは、単独または2種以上の混合物として使用される。

【0014】アミノ化合物としては、特に制限はなく、モノ、ジ、トリ、テトラ若しくはそれ以上の多価アミン又はこれらの混合アミンが使用される。具体的には、ブチルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、モルホリン、アニリン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン等が挙げられる。

【0015】本発明の樹脂組成物において、芳香族ビニル系樹脂を構成する芳香族ビニル単量体としては、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレンのような側鎖アルキルスチレン、ビニルトルエン、 p -メチルスチレンのような核アルキル置換スチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、テトラプロモスチレン等のハロゲン化スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピリジン等が挙げられる。そして、これらは、単独または2種以上の混合物として使用される。

【0016】また、芳香族ビニル系樹脂は、芳香族ビニル単量体と共重合し得るビニル単量体との共重合樹脂であってもよい。芳香族ビニル単量体と共重合し得るビニル単量体としては、具体的には、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル等が挙げられる。これらは、芳香族ビニル単量体と共に単独または2種以上の混合物として使用できる。

【0017】本発明の樹脂組成物は、2~60重量%のポリウレタンウレアエラストマーと40~98重量%の芳香族ビニル系樹脂より成る。そして、ポリウレタンウレアエラストマーの好ましい含有量は、5~50重量%の範囲である。ポリウレタンウレアエラストマーの含有量が上記の範囲より少ない場合は、耐電防止性能が劣る

ばかりでなく、耐衝撃性も乏しい樹脂組成物しか得られない。一方、上記の範囲より多い場合は、樹脂組成物の剛性、強度等が不充分となる。本発明の樹脂組成物は、一般的には、粒子状ゴム分散相の島と芳香族ビニル系樹脂の連続相の海とから成る2相構造を示す。そして、粒子状ゴム分散相の平均粒径は、通常0.2~10 μ m、好ましくは0.5~5 μ mの範囲である。粒子状ゴム分散相の平均粒径が上記の範囲内の場合、耐衝撃性と剛性のバランスに優れた樹脂組成物が得られる。

10 【0018】次に、本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の樹脂組成物は、例えば、ポリウレタンウレアエラストマーの存在下に芳香族ビニル単量体および/またはこれと共重合し得るビニル単量体との混合物(以下、単に「芳香族ビニル単量体」と記載して混合物を含むものとする)を重合することにより得られる。特に、次の(a)~(d)から成る製造方法は好適である。

(a) 先ず、芳香族ビニル単量体または芳香族ビニル単量体と溶媒との混合物に、共役ジエン系重合体ポリオール、20 ポリアルキレンエーテルポリオール及びイソシアネート化合物の必要量を溶解して末端にイソシアネート基を有するポリウレタンエラストマーを合成する。この際、共役ジエン系重合体ポリオールとポリアルキレンエーテルポリオールの割合は、5:95~50:50(重量比)とされる。そして、ポリオールに対するポリイソシアネート化合物の化学当量(NCO/OH当量比)は、通常、0.5~1.5の範囲、好ましくは、0.8~1.3の範囲とされる。

(b) 次に、得られた溶液に、当該溶液中の未反応の30 イソシアネート基に対して0.05~1.5化学当量に相当するアミノ化合物および/またはアンモニアを添加してポリウレタンウレアエラストマーを合成する。

(c) 更に、得られた溶液にラジカル重合開始剤を添加して芳香族ビニル単量体の重合を行う。

(d) そして、その後、残留する溶媒等の揮発分を除去する。

【0019】勿論、上記の製造方法の他に、予め、ポリウレタンウレアエラストマーを合成し、これを芳香族ビニル単量体に溶解した後、芳香族ビニル単量体の重合を行う方法も採用し得る。また、予め、ポリウレタンウレアエラストマーを合成し、これを芳香族ビニル系樹脂と40 混合する方法を採用することも可能である。

【0020】上記の溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルケトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドを主体とする溶媒が挙げられる。ポリウレタンエラストマーの合成においては、公知のウレタン化触媒、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンアミン等のアミン類、塩化第2錫、スタナスオクトエート、50 ジブチル錫ジ-2-エチルヘキサエート、ジブチル錫ジ

ーラウレート等の錫化合物、鉛2-エチルヘキソエート、ナトリウムオ-フェニルフェネート、カリウムオレート、硝酸ビスマス、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、塩化第2鉄、フェラス2-エチルヘキソエート、コバルト2-エチルヘキソエート、ナフテン酸亜鉛、三塩化アンチモン等が使用される。ウレタン化触媒の使用量は、通常、全ポリオール成分に対して0.01~2重量%の範囲である。そして、反応温度は通常40~100℃である。

【0021】上記の芳香族ビニル系単量体の重合は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等で実施される。この際、重合開始剤、分子量調節剤、乳化剤、分散剤等としては、通常これらの重合法で用いられるものをそのまま用いることが出来る。本発明においては、上記の重合法の中でも、特に、塊状-懸濁重合法または塊状連続重合法が好ましい。塊状-懸濁重合法としては、ポリウレタンウレアエラストマーを溶解した芳香族ビニル単量体の塊状(溶液)重合を全単量体の10~70重量%が重合するまで行い、次いで、得られたシロップを分散剤を含有する熱水中に分散させて懸濁重合する方法が挙げられる。

【0022】本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物には、所望に応じて、他の耐衝撃性ポリスチレン樹脂、一般用ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、可塑剤、離型剤、耐光剤、酸化防止剤、難燃剤、着色剤、安定剤、充填材、その他の加工助剤等を含有させることが出来る。本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物は、ビデオカセット、ICカード、複写機、テレビ等の電子、電気機械部品等の幅広い分野で好適に用いることが出来る。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、樹脂組成物の各物性は、次に示す方法に従って求めた。

(1) 引張強度および引張伸び

ASTM D638に準じて1/8インチ厚みのダンベル試験片を用いて、23℃、55%RHで測定した。

(2) 曲げ弾性率

* ASTM D790に準じて1/8インチ厚みの試験片を用いて、23℃、55%RHで測定した。

(3) アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準じて1/8インチ厚みのノッチ付試験片を用いて、23℃、55%RHで測定した。

【0024】(4) 表面抵抗

75mm×130mm×25mmの平板サンプルの表面抵抗をヒューレット・パッカード社製の表面抵抗測定器(Resistivity Cell/High Resistance Meter)を用いて23℃で測定した。測定値(表面抵抗Ω)が小さいほど帯電防止効果が良好であると評価される。なお、測定条件は次の通りである。

<未洗浄サンプルの測定>サンプルを23℃、55%RHの恒温恒湿器内で24時間保持した後に測定を行った。

<10回洗浄サンプルの測定>サンプルを洗剤(ライオン(株)製、商品名「ママレモン」)水溶液を含浸したガーゼで十分拭き払って洗浄し、次いで、蒸留水で十分に濯いだ後、表面の水分を除去し、23℃、55%RHの恒温恒湿器内で24時間保持する。上記のサイクルを10回繰り返した後に測定を行った。

(5) 外観

目視により平板サンプルの外観を評価した。

【0025】

(6) ポリウレタン末端イソシアネート量の測定

イソシアネートを過剰のジ-*n*-ブチルアミンと反応させた後、塩酸で逆滴定してイソシアネート量を測定する。具体的な方法は次の通りである。まず、200mlのビーカーにサンプル約0.3gを精秤し、コレニホルビベットで0.9/1000規定のジ-*n*-ブチルアミンのトルエン溶液20mlを添加して15分以上攪拌を行なう。次いで、上記のサンプル溶液にメタノール100mlを添加し、自動滴定装置により、未反応のジ-*n*-ブチルアミンを1/1000規定の塩酸で中和し、以下の数式(1)に従って、イソシアネート量を求める。

【0026】

* 【数1】

$$[-NCO] (\mu eq/g) = \frac{(B-D) \times (N/1000) \times F}{S \times K} \times 10^6$$

上記の式中の各記号の意味は次の通りである。

B: ブランク (ml)

D: 滴定量 (ml)

N: 塩酸規定度

F: 塩酸ファクター

S: 試料重量 (g)

K: 試料中のポリウレタン重量分率

【0027】なお、上記の式で求めたイソシアネート量 $[-NCO]$ から以下の数式(2)に従って、実施例お

よび比較例におけるアミン添加量を求めた。

【数2】アミン添加量 (g) = $C \times Y / X$

上記の式中の各記号の意味は次の通りである。

C: [アミン官能基数] / $[-NCO]$

Y: $[-NCO] \times [\text{ポリウレタン量 (g)}] \times [\text{アミン分子量}] \times 10^{-6}$

X: [アミン官能基数/アミン1分子]

【0028】以下の実施例および比較例においては、表1~4に示す原料を用いた。

【表1】共役ジエン系重合体ポリオール（CPO）

<CPO-1>トランス-1, 4構造60%、シス-1, 4構造20%、ビニル-1, 2構造20%のポリブタジエンポリオール（1分子当りの平均水酸基数2. 3個、分子量2840）

<CPO-2>トランス-1, 4構造5%、ビニル-1, 2構造95%のポリブタジエンポリオール（1分子当りの平均水酸基数1. 6個、分子量2820）

<CPO-3>トランス-1, 4構造5%、シス-1, 4構造85%、ビニル-1, 2構造10%のポリブタジエンポリオール（1分子当りの平均水酸基数3. 1個、分子量5200）

<CPO-4>CPO-1の80モル%水素添加物（1分子当りの平均水酸基数2. 3個）

<CPO-5>ポリイソブレンポリオール（1分子当りの平均水酸基数2. 9個、分子量2600）

<CPO-6>CPO-5の90モル%水素添加物（1分子当りの平均水酸基数2. 9個）

<CPO-7>アクリロニトリル含有量21. 8%、ブタジエン含有量78. 2%であり、ポリブタジエンのトランス-1, 4構造85%、シス-1, 4構造5%、ビニル-1, 2構造10%のアクリロニトリル/ブタジエン共重合体（1分子当りの平均水酸基数1. 8個、分子量1840）

【0029】

【表2】ポリアルキレンエーテルポリオール（PAO）

<PAO-1>ポリエチレンオキシド（PEO）のジオール（分子量10000）

<PAO-2>PEOのジオール（分子量4000）

<PAO-3>PEOのジオール（分子量390）

<PAO-4>PEO/ポリプロピレンオキシド（PPO）ブロック共重合体（PEO/PPO重量比=40/60）のジオール（分子量3000）

<PAO-5>PEO/PPOブロック共重合体（PEO/PPO重量比=20/80）のジオール（分子量2250）

<PAO-6>PEO/PPOブロック共重合体（PEO/PPO重量比=10/90）のジオール（分子量2000）

<PAO-7>PPOのジオール（分子量2930）

<PAO-8>PEO/PPOブロック共重合体（PEO/PPO重量比=15/85）のトリオール（分子量4500）

【0030】

【表3】ポリイソシアネート（PIC）

<PIC-1>4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

<PIC-2>ヘキサメチレンジイソシアネート

<PIC-3>イソホロンジイソシアネート

<PIC-4>水素化キシリレンジイソシアネート

<PIC-5>1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート

【0031】

【表4】

アミノ化合物

<アミン-1>

ラウリルアミン

<アミン-2>

エチレンジアミン

10 <アミン-3>

ジエチルトルエンジアミン

【0032】実施例1~16及び比較例1~3

<ポリウレタンウレアエラストマーの合成>窒素置換した内容積3リットルの攪拌機付ステンレス製オートクレーブに表5~9に示す量の共役ジエン系重合体ポリオール（CPO）、ポリアルキレンエーテルポリオール（PAO）及びポリイソシアネート（PIC）、芳香族ビニル単量体（1）及びウレタン化触媒（ジブチル錫ジラウレート）を添加し、90℃で4時間反応させた。次いで、反応内容物の温度を40℃に下げ、反応を延長させ、反応内容物の一部をサンプリングしてウレタン末端のイソシアネート量を測定した。測定結果を表5~9に示す。次いで、上記の測定結果に基づき、表5~9に示す量のアミノ化合物を添加し、反応内容物の温度を90℃に上げ、1時間反応させてポリウレタンウレアエラストマーを得た。反応終了後の溶液は、反応前に比べ大幅に粘度が上昇していた。上記の溶液に必要に応じて芳香族ビニル単量体（2）を追加して次の塊状重合に供した。

30 【0033】<塊状重合>上記ステンレス製オートクレーブ内のポリウレタンウレアエラストマーの芳香族ビニル単量体溶液に表5~9に示す量の重合開始剤（ジターシャリーブチルパーオキシド）を添加し、115℃で表5~9に示す所定時間重合を行った。重合生成物は、重合前の溶液よりも大幅に高い粘度のシロップ状またはペースト状物であった。また、塊状重合終了段階時点の芳香族ビニル単量体の転化率は、表5~9に示した通り、約10~50%であった。但し、実施例11では塊状重合での単量体転化率を98%以上とし、この段階で重合を終了させた。

40 【0034】<懸濁重合>95. 5モル%アクリル酸と4. 5モル%の2-エチルヘキシルアクリレートとの共重合体1. 65g、ポリビニルアルコール（日本合成（株）製、商品名「GH-20M」）0. 9g、硫酸ナトリウム1. 95g、硫酸マグネシウム3. 15gを分散剤として溶解した脱イオン水2250gを予め入れて窒素置換を行った内容積5リットルの攪拌機付ステンレス製オートクレーブに上記の重合生成物を移送し、120~140℃で2時間15分、140~155℃で1時間45分高速攪拌下に重合を行った。最終的な芳香族ビ

ニル単量体の転化率は98%以上であった。

【0035】得られた重合体を射出成形して各物性測定用試験片を作成し評価に供した。結果を表5～9に示した。各物性値の単位は次の通りである。

引張強度 (kg/cm²)

引張伸び (%)

曲げ弾性率 (10⁴ kg/cm²)

アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)

【0036】表5～9中の記号の意味は次の通りである。

BTL : ジブチル錫ジラウレート

DTBPO : ジターシャリーブチルパーオキシド

ST : スチレン

α-MST : α-メチルスチレン

DBST : ジブプロモステレン

MMA : メタクリル酸メチル

【0037】実施例17

実施例12において得られた塊状重合体組成物30重量部と一般用ポリスチレン（三菱化成ポリテック社製、商品名「ダイアレックスHF77」、以下同じ）70重量

* 部とを2軸押出機（直径30mm、バレル温度180℃、以下同じ）で押出ブレンドして評価に供した。結果を表10に示した。

【0038】実施例18

実施例2において得られた塊状重合体組成物90重量部と上記の一般用ポリスチレン10重量部とを2軸押出機で押出ブレンドして評価に供した。結果を表10に示した。

【0039】実施例19

10 実施例12において、スチレン500gの代りにスチレン125gとメチルエチルケトン875gの混合溶媒中でポリウレタンウレアエラストマーを溶解し、次いで、DTBPOを0.0625g添加して重合した後メチルエチルケトンを留去した。得られた樹脂組成物7重量部と上記の一般用ポリスチレン93重量部とを2軸押出機で押出ブレンドして評価に供した。結果を表10に示した。

【0040】

【表5】

* 20

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
CPO	1	2	3	4	5
重量 (g)	29.0	28.6	14.3	27.5	27.7
PO	1	2	3	4	5
重量 (g)	116	114	77.2	110	111
PIC	1	1	1	1	2
重量 (g)	5.24	7.13	53.5	12.5	11.4
BTL重量 (mg)	45	45	45	45	45
ビニル単量体 (1)	ST	ST	ST	ST	ST
重量 (g)	300	300	300	300	300
ビニル単量体 (2)	ST	ST	ST	ST	ST
重量 (g)	550	550	550	550	550
DTBPO重量 (g)	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425
[-NCO] (μeq/g)	55.8	66.6	428.0	66.6	90.4
アミノ化合物	2	2	2	3	3
重量 (g)	0.25	0.30	1.93	0.89	1.21
塊状重合時間 (時)	4	4	4	4	4
塊状重合転化率 (%)	36	37	39	36	37
引張強度	364	370	375	385	355
引張伸び	40.0	40.5	40.8	39.8	37.5
曲げ弾性率	2.8	2.6	2.6	2.7	2.6
アイゾット衝撃強度	18.0	26.0	27.5	22.1	21.5
<表面抵抗 (Ω)>					
未洗浄 (×10 ¹²)	2	3	8	20	40
10回洗浄後 (×10 ¹²)	4	4	9	40	60
外観	○	○	○	○	○

【0041】

※ ※【表6】

	実 施 例				
	6	7	8	9	10

13

14

CPO	6	7	1	1	1
重量 (g)	26.8	27.9	28.1	6.9	68.4
PO	6	7	8	4	4
重量 (g)	107	112	112	131	68.4
PIC	3	4	5	1	1
重量 (g)	15.8	10.6	9.54	12.1	13.2
BTL重量 (mg)	45	45	45	45	45
ビニル単量体 (1)	ST	ST	ST	ST	ST
重量 (g)	300	300	300	300	300
ビニル単量体 (2)	ST	ST	ST	ST	ST
重量 (g)	550	550	550	550	550
DTBPO重量 (g)	0.425	0.425	0.425	0.425	0.425
[—NCO] ($\mu\text{eq/g}$)	105	72.8	68.3	58.0	70.4
アミノ化合物	3	3	3	3	3
重量 (g)	1.40	0.97	0.91	0.78	0.94
塊状重合時間 (時)	4	4	4	4	4
塊状重合転化率 (%)	38	40	39	38	41
引張強度	359	360	358	348	388
引張伸び	38.0	39.5	41.1	31.0	40.0
曲げ弾性率	2.6	2.6	2.6	2.8	2.6
アイソット衝撃強度	22.5	22.2	20.0	21.0	36.0
<表面抵抗 (Ω)>					
未洗浄 ($\times 10^7 \Omega$)	50	90	30	20	50
10回洗浄後 ($\times 10^7 \Omega$)	60	100	40	30	50
外観	O	O	O	O	O

【0042】

* * 【表7】

	実 施 例		
	1 1	1 2	1 3
CPO	1	1	1
重量 (g)	9.3	93.1	28.3
PO	2	2	2
重量 (g)	37.3	373	114
PIC	1	1	4
重量 (g)	3.4	34.3	8.1
BTL重量 (mg)	15	150	45
ビニル単量体 (1)	ST	ST	ST+AN
重量 (g)	150	500	210+90
ビニル単量体 (2)	ST	—	ST+AN
重量 (g)	800	—	385+165
DTBPO重量 (g)	0.475	0.250	0.425
[—NCO] ($\mu\text{eq/g}$)	65.2	43.9	55.6
アミノ化合物	1+2	1+2	1+3
重量 (g)	0.20+0.065	1.35+0.44	0.52+0.49
塊状重合時間 (時)	4	10	3
塊状重合転化率 (%)	43	98	34
引張強度	390	290	515
引張伸び	20.4	105	26.5
曲げ弾性率	2.7	1.8	2.7
アイソット衝撃強度	13.1	45.1	21
<表面抵抗 (Ω)>			

15

16

未洗浄 ($\times 10^{-5}$)	90	0.08	0.1
10回洗浄後 ($\times 10^{-5}$)	100	0.09	0.2
外観	○	○	○

【0043】

* * 【表8】

	実 施 例		
	14	15	16
CPO	1	1	1
重量 (g)	28.3	28.3	28.3
PO	2	2	2
重量 (g)	114	114	114
PIC	4	4	4
重量 (g)	8.1	8.1	8.1
BTL重量 (mg)	45	45	45
ビニル単量体 (1)	ST+ α -MST	ST+DBST	ST+MMA
重量 (g)	270+30	270+30	270+30
ビニル単量体 (2)	ST+ α -MST	ST+DBST	ST+MMA
重量 (g)	495+55	495+55	495+55
DTBPO重量 (g)	0.425	0.425	0.425
[-NCO] ($\mu\text{eq/g}$)	61.2	66.8	55.6
アミノ化合物	1+3	1+3	1+3
重量 (g)	0.57+0.55	0.62+0.59	0.52+0.49
塊状重合時間 (時)	4	4	4
塊状重合転化率 (%)	34	35	28
引張強度	390	370	440
引張伸び	33.0	27.0	30.0
曲げ弾性率	2.6	2.5	2.8
アイソット衝撃強度	20.0	18.0	16.0
<表面抵抗 (Ω)>			
未洗浄 ($\times 10^{-5}$)	30	20	1
10回洗浄後 ($\times 10^{-5}$)	30	30	2
外観	○	○	○

【0044】

※ ※ 【表9】

	比 較 例		
	1	2	3
CPO	—	1	3
重量 (g)	—	136	14.3
PO	2	—	3
重量 (g)	141	—	77.2
PIC	1	1	2
重量 (g)	9.2	14.4	53.5
BTL重量 (mg)	45	45	45
ビニル単量体 (1)	ST	ST	ST
重量 (g)	300	300	300
ビニル単量体 (2)	ST	ST	ST
重量 (g)	550	550	550
DTBPO重量 (g)	0.425	0.425	0.425
[-NCO] ($\mu\text{eq/g}$)	49.0	76.8	分析せず
アミノ化合物	2	2	—
重量 (g)	0.22	0.35	—
塊状重合時間 (時)	4	4	4

	17	32	35
塊状重合転化率 (%)	34	32	35
引張強度	260	235	315
引張伸び	2.0	2.8	11.5
曲げ弾性率	2.3	2.3	2.2
アイソット衝撃強度	2.0	2.0	5.5
<表面抵抗 (Ω)>			
未洗浄 ($\times 10^{-9}$)	2	>1000	9
10回洗浄後 ($\times 10^{-9}$)	6	>1000	10
外観	△	○	○

【0045】

* 10 * 【表 10】

	実	施	例
	17	18	19
引張強度	385	390	395
引張伸び	37.0	28.0	27.7
曲げ弾性率	2.6	2.6	2.7
アイソット衝撃強度	21	11.0	13.2
<表面抵抗 (Ω)>			
未洗浄 ($\times 10^{-9}$)	20	90	70
10回洗浄後 ($\times 10^{-9}$)	20	100	80
外観	○	○	○

【0046】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、優れた永

久帯電防止性を有し且つ良好な耐衝撃性と剛性とを有する芳香族ビニル系樹脂組成物が提供される。